

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-118389

(43)Date of publication of application : 09.05.1995

(51)Int.Cl.

C08G 75/02

(21)Application number : 05-284370

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.10.1993

(72)Inventor : ICHIKAWA YUKIO
KAWASAKI TATSUYA

(54) PRODUCTION OF POLY(ARYLENE SULFIDE) WITH REDUCED CORROSIVENESS

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method of producing a poly(arylene sulfide) which has a high crystallization rate and good moldability and is inhibited from causing metal corrosion during and after molding.

CONSTITUTION: A poly(arylene sulfide) is treated with an organic acid in a 4/1 to 1/10 by weight mixture of an organic solvent and water, the concentration of the acid in the mixture being 0.1-5.0wt%. The thus-treated polymer is sufficiently washed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3203285

[Date of registration] 22.06.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-118389

(43)公開日 平成7年(1995)5月9日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 G 75/02

識別記号
NTX

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平5-284370

(22)出願日 平成5年(1993)10月19日

(71)出願人 000001100

呉羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

(72)発明者 市川 幸男

福島県いわき市金山町月見台131の7

(72)発明者 川崎 達也

福島県いわき市錦町堰下55-1

(74)代理人 弁理士 西川 繁明

(54)【発明の名称】 低腐食性ポリアリーレンスルフィドの製造方法

(57)【要約】

【目的】 結晶化速度が速く成形加工性が良好で、かつ、成形時及び成形後の金属腐食性が抑制されたポリアリーレンスルフィドの製造方法を提供すること。

【構成】 有機溶剤：水の重量比が4：1～1：10の範囲内にあり、濃度0.1～5.0重量%の有機酸を含有する有機溶剤／水の混合液中で、ポリアリーレンスルフィドを有機酸処理した後、十分に洗浄することを特徴とする低腐食性ポリアリーレンスルフィドの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機溶剤：水の重量比が 4：1～1：10 の範囲内にあり、濃度 0.1～5.0 重量%の有機酸を含有する有機溶剤／水の混合液中で、ポリアリーレンスルフィドを有機酸処理した後、十分に洗浄することを特徴とする低腐食性ポリアリーレンスルフィドの製造方法。

【請求項 2】 前記有機酸を含有する有機溶剤／水の混合液中にポリアリーレンスルフィドを浸漬させ、0～50℃で1分間～10時間攪拌することにより有機酸処理を行う請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 被処理ポリアリーレンスルフィドが、極性有機溶媒中でアルカリ金属硫化物とポリハロ芳香族化合物とを反応させて得られるポリマーであって、反応終了後、反応時に副生するアルカリ金属塩の少なくとも 75 重量%を除去したものである請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 4】 ポリアリーレンスルフィドを有機酸処理した後、洗浄後の洗浄液中の有機酸濃度が 500ppm 以下となるまで十分に洗浄する請求項 1 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、結晶化速度が速く、しかも低腐食性のポリアリーレンスルフィドの製造方法に関し、さらに詳しくは、結晶化速度が速いため成形加工性が良好で、かつ、金型、加工機械、インサート金属などの金属に対する腐食性が抑制されたポリアリーレンスルフィドの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンケトンスルフィド、ポリフェニレンスルホンスルフィド等の分子鎖中にアリーレン基とスルフィド基とを有するポリアリーレンスルフィド（以下、PAS樹脂と略記）は、耐熱性、機械的特性、耐薬品性、難燃性、電気的特性、成形加工性等に優れたエンジニアリングプラスチックであり、電気・電子機器部品、自動車・機械部品、化学機器部品等の広範な分野で用いられている。

【0003】PAS樹脂は、熱可塑性樹脂の中では比較的結晶化速度が速く、射出成形などの成形加工に適した樹脂であるが、成形サイクルの短縮化、金型温度の低温化などを図るために、結晶化速度をより速くすることが望まれている。一方、PAS樹脂は、高温に加熱されると亜硫酸ガスなどの腐食性ガスを発生し易く、そのため、成形加工時に加工機械や金型等の金属部分を腐食させたり、あるいは成形品中の金属接点やインサート金属部品等を腐食させるという問題点を有しており、腐食性を抑制することが望まれている。

【0004】従来、PAS樹脂の結晶化速度を速くするために、各種の方法が提案されている。例えば、PAS

樹脂に可塑剤等の添加物を添加する方法（特開昭 62-45654号、EP-212478号）が提案されているが、この方法では、添加物由来のガス発生に起因する腐食性、あるいは添加物による機械物性や耐熱性の低下等の問題があった。PAS樹脂に高沸点の有機酸または有機酸無水物を添加して加熱することにより、易結晶性のPAS樹脂組成物を得る方法（特開昭 61-204267号）、PAS樹脂を強酸溶液で処理する方法（特開昭 62-48728号）などが提案されているが、これらの方法によって得られるPAS樹脂には、腐食性がみられることがある。このように、従来、PAS樹脂の結晶化速度を速める処理を行うと、腐食性が強まる傾向がみられるため、結晶化速度が速く、かつ、腐食性が抑制されたPAS樹脂を得るための効果的な方法が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、結晶化速度が速く成形加工性が良好で、かつ、成形時及び成形後の金属腐食性が抑制されたポリアリーレンスルフィドの製造方法を提供することにある。本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意検討した結果、PAS樹脂を特定組成比の有機溶剤／水の混合液中で有機酸処理を行い、次いで、十分な洗浄を行うことにより、溶融結晶化温度（T_mc）が高められて結晶化速度が速くなるとともに、低腐食性のPAS樹脂の得られることを見出した。

【0006】この方法では、特殊な添加剤の添加やPAS樹脂の劣化を招くような過酷な処理を必要とせず、有機酸処理も常温で行うことが可能である。したがって、この方法によれば、比較的低コストで簡便な処理により、PAS樹脂本来の高強度、耐熱性等の特性を損なうことなく、成形加工性と腐食性を共に改善することができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに到ったものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、有機溶剤：水の重量比が 4：1～1：10 の範囲内にあり、濃度 0.1～5.0 重量%の有機酸を含有する有機溶剤／水の混合液中で、ポリアリーレンスルフィドを有機酸処理した後、十分に洗浄することを特徴とする低腐食性ポリアリーレンスルフィドの製造方法が提供される。

【0008】以下、本発明について詳述する。

PAS樹脂

本発明におけるPAS樹脂とは、ポリフェニレンスルフィドなどの狭義のポリアリーレンスルフィドに限定されず、分子鎖中にアリーレン基とスルフィド基とを有する芳香族ポリマーを広く包含する。したがって、このPAS樹脂は、アリーレン基及びスルフィド基以外に、例えば、ケトン基、スルホン基、エーテル基などの他の基を

3

主鎖に含んでいてもよく、また、ランダム、ブロック等のコポリマーであってもよい。このようなPAS樹脂の具体例としては、例えば、一般式 (I)

【0009】

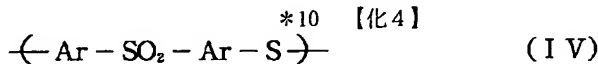
【化1】



で表わされる繰り返し単位を有するポリアリーレンスルフィド、一般式 (II)

【0010】

【化2】



で表わされる繰り返し単位を有するポリアリーレンスルホンスルフィドなどを挙げることができる。ただし、これらの式中、Arは、アリーレン基を示す。

【0013】アリーレン基としては、例えば、p-フェニレン基、m-フェニレン基、p, p'-ビフェニレン基、ナフチレン基、置換フェニレン基などの置換体等を挙げることができる。置換基としては、例えば、炭素数 6 以下のアルキル基やアルコキシ基、フェニル基、カルボキシル基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子などがあり、置換体では、これらの置換基は、芳香族環に 1~4 個結合している。

【0014】これらのPAS樹脂は、一般に、極性有機溶媒中で、アルカリ金属硫化物とジハロゲン置換芳香族化合物などのポリハロ芳香族化合物とを反応させることにより得ることができる。この反応は、脱ハロゲン化/硫化反応によって特徴づけられ、NaClなどのアルカリ金属塩が副生する。

【0015】一般式 (I) で表わされる繰り返し単位を有する(狭義の)ポリアリーレンスルフィドは、例えば、特公昭 63-33775号、米国特許第3,919,177号などに開示されているように、硫化ナトリウムなどのアルカリ金属硫化物とp-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼンなどのジハロゲン置換芳香族化合物とを、N-メチルピロリドンなどの極性有機溶媒中で、所望により水や重合助剤の存在下に、加熱して重合することにより得ることができる。重合に際し、トリクロロベンゼンなどのポリハロベンゼンを添加して重合させることにより、架橋・分岐構造を導入することができる。

【0016】このようなポリアリーレンスルフィドとして代表的なものは、式 (V)

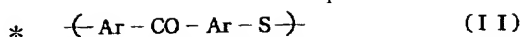
【0017】

【化5】



で表わされる繰り返し単位を有するポリ-p-フェニレンスルフィドである。この他に、p-フェニレンスル

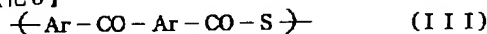
4



で表わされる繰り返し単位を有するポリアリーレンケトンスルフィド、及び一般式 (III)

【0011】

【化3】



で表わされる繰り返し単位を有するポリアリーレンケトンケトンスルフィド、一般式 (IV)

【0012】

【化4】

(IV)

イドの繰り返し単位と、m-フェニレンスルフィドの繰り返し単位とを有するランダムまたはブロック共重合体などが好ましいPAS樹脂として挙げることができる。

【0018】一般式 (II) で表わされる繰り返し単位を有するポリアリーレンケトンスルフィドは、例えば、特開昭 64-54031号に開示されているように、N-メチルピロリドンなどの極性有機溶媒中で、アルカリ金属硫化物と4,4'-ジクロロベンゾフェノンや4,4'-ジプロモベンゾフェノンなどのジハロゲン置換芳香族化合物とを、水分の共存下に、加熱して重合させることにより得ることができる。

【0019】一般式 (III) で表わされる繰り返し単位を有するポリアリーレンケトンケトンスルフィドは、例えば、特開平 3-203929号に開示されているように、極性有機溶媒中で、アルカリ金属硫化物とビス(ハロベンゾイル)ベンゼンとを、水分の共存下に、加熱して反応させることにより得ることができる。一般式 (IV) で表わされる繰り返し単位を有するポリアリーレンスルホンスルフィドは、極性有機溶媒中で、アルカリ金属硫化物と4,4'-ジクロロジフェニルスルホンとを反応させることにより得ることができる。

【0020】これらのPAS樹脂は、1つの繰り返し単位を有する単独重合体のみならず、複数の種類の繰り返し単位を有する多くの種類の共重合を包含する。例えば、一般式 (I) で表わされる繰り返し単位と一般式 (II) で表わされる繰り返し単位とを有する共重合体(特開平 2-225527号、特開平 4-213328号)、一般式 (I) で表わされる繰り返し単位と一般式 (III) で表わされる繰り返し単位とを有する共重合体(特開平 3-223332号、特開平 4-213327号)、一般式 (I) で表わされる繰り返し単位と一般式 (IV) で表わされる繰り返し単位とを有する共重合体などを挙げることができる。これらの共重合体は、ランダム及びブロック共重合体を包含する。また、本発明のPAS樹脂は、前記に例示したものに限定されず、分子鎖中にアリーレン基とスルフィド基とを有する芳香族ポリマーを広く包含する。これらのPAS樹脂の中でも、加工特性に優れ、しかも、工業的に入手が用意であ

ることから、ポリフェニレンスルフィド (P P S 樹脂) が特に好ましい。P A S 樹脂は、2 種以上組み合わせたものであってもよい。

【0021】有機酸

本発明における有機溶剤／水の混合液中での有機酸処理に用いる有機酸としては、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸などの飽和脂肪酸；アクリル酸、クロトン酸、オレイン酸などの不飽和脂肪酸；安息香酸、フタル酸、サリチル酸などの芳香族カルボン酸；蔞酸、マレイン酸、フマル酸などのジカルボン酸；メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸などのスルホン酸；などが挙げられる。これらの有機酸は、通常、非酸化性であることが好ましい。中でも特に好ましいものは、酢酸及び蟻酸である。塩酸などの無機酸は、腐食性改善効果がなく、むしろ腐食性を増大させる傾向があるため、本発明の目的には適さない。

【0022】有機溶剤

本発明の有機溶剤／水の混合液中での有機酸処理で用いられる有機溶剤は、P A S 樹脂を分解しないものであれば特に制限されない。有機溶剤としては、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジノンなどの含窒素極性溶媒；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤；クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素系溶剤；メタノール、エタノール、エチレングリコール、フェノールなどのアルコール系またはフェノール系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤；ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランなどのスルホキシド系またはスルホン系溶剤；などが挙げられる。

【0023】有機溶剤の種類及び有機溶剤／水の混合組成によっては、混合液が一相に相互溶解しない場合もあるが、少なくとも部分的に相溶すればさしつかえない。中でも特に好ましいものとしては、アセトン、メタノール、エタノール、N-メチルピロリドン、ジエチルエーテル、クロロホルムなどが挙げられる。

【0024】有機酸処理

本発明では、有機溶剤：水の重量比が 4：1～1：10 の範囲内にあり、濃度 0.1～5.0 重量%の有機酸を含有する有機溶剤／水の混合液中で、P A S 樹脂を有機酸処理する。被処理 P A S 樹脂は、重合反応終了後、反応混合物を含むスラリーを濾過または濾過後に洗浄・濾過を行って得られるウェットケーキ状態のもの、あるいは乾燥した粉末または粒状の状態のものなど、特に限定されない。したがって、有機酸処理は、P A S 樹脂の製造工程において、重合反応終了後、引き続き工程として行うことができるが、一旦、製造され乾燥された後の P A S 樹脂を処理する新たな工程として行うこともできる。経済的及び処理効率の観点からは、一般に、P A S

樹脂の製造工程で行う方が有利である。

【0025】本発明における有機酸処理は、重合反応終了後、副生したハロゲン化アルカリ金属 (アルカリ金属塩) を少なくとも一部除去した後で行う方が好ましい。副生したアルカリ金属塩を除去するには、篩分、遠心分離、有機溶剤による洗浄、水による洗浄、あるいは有機溶剤／水の混合液洗浄などを挙げることができる。このような除去方法によって、反応によって生成したアルカリ金属塩の少なくとも 50 重量%、好ましくは 75 重量%、より好ましくは 80 重量%以上を除去した状態の P A S 樹脂を被処理 P A S 樹脂として使用することが望ましい。副生するアルカリ金属塩を除去することによって、本発明の有機酸処理による効果がより優れたものとなる。

【0026】有機酸処理を P A S 樹脂の製造工程で行う場合には、通常、反応生成物を洗浄した後に行うことが好ましく、洗浄方法としては、例えば、(1) 反応生成物を有機溶剤により洗浄した後行う方法、(2) 反応生成物を有機溶剤による洗浄後さらに水洗した後行う方法、(3) 反応生成物を水洗した後行う方法、(4) 反応生成物を水洗後さらに有機溶剤洗した後行う方法、

(5) 反応生成物を有機溶剤／水の混合液で洗浄した後行う方法などを挙げることができる。

【0027】本発明では、有機溶剤／水の混合液中で、P A S 樹脂の有機酸処理を行う。有機溶剤と水の混合比は、重量比で 4：1～1：10 の範囲、好ましくは 3：1～1：8 の範囲である。この範囲外では、有機溶剤が多すぎても、あるいは水が多すぎても、処理後に得られる P A S 樹脂の熔融結晶化温度 $T_m c$ (後述) が上がらず、結晶化速度を有意に速めることができない。

【0028】本発明の有機溶剤／水の混合液中での有機酸処理における有機酸の濃度は、溶媒中の重量%で 0.1～5.0 重量%、好ましくは 0.15～3.0 重量%である。有機酸の濃度が 0.1 重量%未満では、有機酸処理による効果が少なく、逆に、5.0 重量%を越えると、 $T_m c$ 上昇の効果が少なく、腐食性抑制の効果も少なくなる。

【0029】本発明の有機溶剤／水の混合液中での有機酸処理は、通常、有機酸を含有する有機溶媒／水の混合液中に P A S 樹脂を浸漬させ、0～50℃で 1 分間～10 時間攪拌することにより行う。有機酸を含有する有機溶媒／水の混合液中に P A S 樹脂を投入してもよいが、重合反応終了後、洗浄・濾過したウェットケーキ状の P A S 樹脂であって、洗浄に使用した水や有機溶剤を含有するものに、水や有機溶剤を添加して、上記組成の有機溶剤／水の混合液を調製してもよい。

【0030】有機酸処理は、加熱下に行ってもよいが、本発明の方法によれば、特に、有機酸を含む有機溶剤／水の混合液を加熱しなくても、通常、0～50℃、好ましくは 5～35℃、より好ましくは 10～30℃の常温

で行うことができる。加熱を必要としないことは、沸点の低い有機溶剤を加熱により揮散させることがないこと、加熱に要するエネルギーが節約できることなど、経済上有利である。

【0031】有機酸処理は、被処理PAS樹脂を有機酸を含有する有機溶媒／水の混合液によって単に洗浄するだけでもよいが、効率的な処理を行うには、通常、1分間～10時間、好ましくは5分間～2時間、より好ましくは10分間～1時間程度、PAS樹脂を浸漬した混合液を攪拌することにより有機酸処理を行うことが望ましい。

【0032】有機酸処理後の洗浄

本発明の製造方法では、被処理PAS樹脂を有機酸処理した後、十分に洗浄を行うことが必要である。有機酸処理後に洗浄を行わなかったり、あるいは洗浄が不十分であると、Tmc上昇効果が望めないばかりか、腐食性の度合いが強くなる傾向がみられる。有機酸処理後の洗浄に用いる溶媒は、PAS樹脂を分解、酸化しないものであれば特に制限はないが、洗浄後の溶媒除去を考慮すると、150℃以下の低沸点の溶剤が好ましい。代表的なものとして、例えば、水、アセトン、メタノール、エタノールなどを挙げることができる。有機酸処理後の洗浄は、洗浄に用いた洗浄液中の有機酸濃度が、通常、500ppm以下、好ましくは400ppm以下、より好ましくは100ppm以下になるまで行うことが望ましい。洗浄液中の有機酸濃度は、ガスクロマトグラフィーによって、測定することができる。

【0033】低腐食性PAS樹脂

本発明の製造方法により得られるPAS樹脂は、未処理のPAS樹脂と比較して、熔融結晶化温度Tmcが大幅に上昇しており、かつ、金属に対する腐食性が抑制されたものである。PAS樹脂の結晶化特性は、熔融結晶化温度Tmcによって評価することができる。一般に、熔融状態から冷却する際に結晶化する温度(Tmc)が高い樹脂ほど、熔融状態から冷却する際の結晶化速度が大きく、射出成形加工に適しているのが通例である。即ち、Tmcが高ければ、熔融状態から降温する過程で結晶化が早く起こることを示す。後記の実施例に示すように、例えば、ポリフェニレンスルフィド(PPS樹脂)の場合には、本発明の方法によって、未処理物と比較して40℃程度もTmcが上昇する。また、本発明の方法では、有機酸処理をして、結晶化速度を速めても、低腐食性のPAS樹脂を得ることができる。

【0034】＜特性の評価方法＞下記の各試験法により、PAS樹脂の金属腐食性及び熔融結晶化特性を評価する。

腐食性試験方法

PAS樹脂4gを外径21mm、長さ200mmのガラス製試験管に入れる。次に、この試験管にステンレス箔SUS304H(厚み50μm、幅18mm、長さ16

0mm)の腐食試験片を入れ、シリコンゴムの連続気泡スポンジ製栓で蓋をする。ブロックバス(センシュエ科学製、SSC-9100)を用い、280℃で3時間加熱する。加熱処理後、約12時間室温にて放置し、しかる後、試験片の腐食状態を目視にて観察する。PAS樹脂の金属腐食性は、次の4段階で評価する。

(金属腐食性の判定基準)

A: 腐食無し

B: わずかに腐食あり

C: 腐食あり

D: かなり腐食あり

【0035】結晶化特性の評価

示差走査熱量計(DSC)を用いて、約10mgの試料を不活性ガス雰囲気中で、340℃まで昇温し、1分間保持した後、10℃/分の速度で降温したときの吸熱ピークの温度を熔融結晶化温度Tmcとした。このTmcが高いPAS樹脂ほど、熔融後の降温時の結晶化速度が速いものと解される。

【0036】

【実施例】以下、本発明について実施例及び比較例を挙げて、より具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0037】[参考例1]

PPSの重合

重合缶中に、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)6700gとNa₂S・5H₂O(Na₂Sとして46.24重量%を含む)3800gを仕込んだ後、徐々に200℃まで昇温して、水1526g、NMP1349g、及びH₂SO₄56モルを溜出させた。水96g、NMP2885g、及びパラジクロロベンゼン3293gを添加し、220℃で4.5時間重合させた後、水447gを追加し、255℃で5時間さらに重合させた。

【0038】PPSウエットケーキ(PW-1)

重合終了後、反応混合物を冷却し、次いで、目開き150μmのスクリーンで篩分して粒状ポリマーを分離・回収し、PPSのウエットケーキ(PW-1)を得た。このPPSウエットケーキ(PW-1)中のPPS含有量は、40重量%であった。

【0039】PPSウエットケーキ(PW-2)

500mlのガラスビーカーに、PPSウエットケーキ(PW-1)100gを仕込み、140gのアセトンを加えて、PPS/液=1/5(重量比)となるようにし、次いで、23℃で30分間攪拌洗浄した。攪拌洗浄後、PPS含有量50重量%のPPSウエットケーキ(PW-2)を濾別回収した。

【0040】PPSウエットケーキ(PW-3)

500mlのガラスビーカーに、PPSウエットケーキ(PW-2)80gを仕込み、アセトン160gを加えて、PPS/液=1/5(重量比)となるようにし、次いで、23℃で30分間攪拌洗浄した。攪拌洗浄後、P

PS含有量50重量%のPPSウエットケーキ(PW-3)を濾別回収した。このPPSウエットケーキ(PW-3)中のNaCl含有量は、硝酸銀滴定により調べたところ、重合反応で生成するNaCl全量の20重量%以下であった。

【0041】PPSウエットケーキ(PW-4)

500mlのガラスビーカーに、PPSウエットケーキ(PW-3)80gを仕込み、脱イオン水を160g加えて、PPS/液=1/5(重量比)となるようにし、次いで、23℃で30分間攪拌洗浄した。この脱イオン水による同様の洗浄をさらに2回繰り返した。攪拌洗浄後、PPS含有量50重量%のPPSウエットケーキ(PW-4)を濾別回収した。このウエットケーキ(PW-4)中のNaCl含有量は、重合反応で生成するNaCl全量の10重量%以下であった。

【0042】[実施例1、比較例1]有機酸として酢酸を用い、前記PPSウエットケーキ(PW-4)中のP*

*PSを有機酸処理した。具体的には、500mlのガラスビーカーに、PPSウエットケーキ(PW-4)80gを仕込み、水とアセトンと酢酸の各添加量を調整して、アセトン/水=2/1(重量比)、PPS/液=1/5(重量比)、かつ、混合液中の有機酸濃度が表1の実施例1-1、1-2、及び1-3に示す各割合となるようにした。これらの条件下で、それぞれ、23℃で30分間攪拌して、有機酸処理を行った。比較のために、表1の比較例1-1、1-2、及び1-3に示すように、有機酸濃度を変えて同様の処理を行った。処理後、PPSウエットケーキを濾別回収し、さらに、脱イオン水を用いて、PPS/液=1/5(重量比)、かつ、23℃で30分間の条件下で、攪拌・洗浄・濾別の操作を3回行った後、回収したポリマーを乾燥した。得られたポリマーの特性を表1に示す。

【0043】

【表1】

	前洗浄 添加液/ 洗浄回数 (PPSウエット ケーキNo.)	有機溶剤/水混合液 中での酢酸処理			後洗浄 添加液/ 洗浄回数	Tmc ℃	腐食度
		アセトン/水 重量比	酢酸濃度 重量%	PPS/液 重量比			
実施例1-1	アセトン/2回 脱イオン水/ 3回 (PW-4)	2/1	0.30	1/5	脱イオン水/ 3回	242	B
実施例1-2		2/1	0.60			242	B
実施例1-3		2/1	4.00			240	B
比較例1-1		2/1	0.00			201	A
比較例1-2		2/1	0.06			199	B
比較例1-3		2/1	6.00			235	C

【0044】表1に示した結果から明らかなように、本発明の有機溶剤/水の混合液中での有機酸処理を、有機溶媒洗浄後水洗したPPSに対して行った場合(実施例1-1、1-2、1-3)には、高Tmcかつ低腐食性のPPSが得られる。これに対して、有機酸を使用しなかった場合(比較例1-1)や有機酸濃度が低すぎる場合(比較例1-2)には、低TmcのPPSしか得ることができず、逆に、有機酸濃度が高すぎる場合(比較例1-3)には、腐食性が改善されず、いずれの場合にも、高Tmcかつ低腐食性のPPSを得ることができない。

【0045】[実施例2、比較例2]500mlのガラスビーカーに、参考例1の方法で得られたPPSウエッ

トケーキ(PW-3)80gを仕込み、水とアセトンと酢酸の各添加量を調整して、アセトン/水(重量比)、PPS/液(重量比)、及び有機酸濃度を表2に示す各割合となるようにした。これらの条件下で、それぞれ、23℃で30分間攪拌して、有機酸処理を行った。処理後、PPSウエットケーキを濾別回収し、さらに、脱イオン水を用いて、PPS/液=1/5(重量比)、かつ、23℃で30分間の条件下で、攪拌・洗浄・濾別の操作を3回行った後、回収したポリマーを乾燥した。得られたポリマーの特性を表2に示す。

【0046】

【表2】

	前洗浄 添加液/ 洗浄回数 (PPSウエット ケーキNo.)	有機溶剤／水混合液 中での酢酸処理			後洗浄 添加液/ 洗浄回数	Tmc ℃	腐 食 度
		アセトン/水 重量比	酢酸濃度 重量%	PPS/液 重量比			
実施例 2-1	アセトン/2回 (PW-3)	2/1	0.30	1/5	脱イオン水/ 3回	241	B
実施例 2-2		1/2	0.30			241	B
実施例 2-3		1/4	0.30			241	B
実施例 2-4		2/1	0.60			242	B
比較例 2-1		2/1	6.00			234	C
比較例 2-2		1/2	6.00			233	C

【0047】表2に示した結果から明らかなように、本発明の有機溶剤／水の混合液中での有機酸処理を、有機溶媒洗浄したPPSに対して行った場合（実施例2-1、2-2、2-3）には、高Tmcかつ低腐食性のPPSが得られるのに対して、有機酸濃度が高すぎる場合（比較例2-1、2-2）には、高Tmcと低腐食性の両方を備えたPPSを得ることはできないことが分かる。

【0048】〔実施例3、比較例3〕

PPSウエットケーキ（PW-5）

500mlのガラスビーカーに、参考例1の方法で得られたPPSウエットケーキ（PW-3）100gを仕込み、水とアセトンの添加量を調整して、PPS/液=1/5（重量比）で、アセトン/水=3/1（重量比）となるようにし、この条件下で、23℃で30分間搅拌洗浄した後、濾別し、さらに同条件の搅拌洗浄を繰り返して、アセトン／水の混合液による洗浄を計2回行った。

搅拌洗浄後、PPS含有量50重量%のPPSウエット*

*ケーキ（PW-5）を濾別回収した。このPPSウエットケーキ（PW-5）中のNaCl含有量は、重合反応で生成するNaCl全量の18重量%以下であった。

【0049】有機酸処理

500mlのガラスビーカーに、上記で得られたPPSウエットケーキ（PW-5）80gを仕込み、水とアセトンと酢酸の各添加量を調整して、アセトン／水（重量比）、PPS／液（重量比）、及び有機酸濃度を表3に示す各割合となるようにした。これらの条件下で、それぞれ、23℃で30分間搅拌して、有機酸処理を行った。処理後、PPSウエットケーキを濾別回収し、さらに、脱イオン水を用いて、PPS／液=1/5（重量比）、かつ、23℃で30分間の条件下で、搅拌・洗浄・濾別の操作を3回行った後、回収したポリマーを乾燥した。得られたポリマーの特性を表3に示す。

【0050】

〔表3〕

	前洗浄 添加液/ 洗浄回数 (PPSウエット ケーキNo.)	有機溶剤／水混合液 中での酢酸処理			後洗浄 添加液/ 洗浄回数	Tmc ℃	腐 食 度
		アセトン/水 重量比	酢酸濃度 重量%	PPS/液 重量比			
実施例 3-1	アセトン/2回 アセトン/水 (=3/1) /2回 (PW-5)	4/1	0.30	1/5	脱イオン水/ 3回	241	B
実施例 3-2		1/4	0.10			241	B
実施例 3-3		1/4	0.20			241	B
実施例 3-4		1/4	0.30			242	B
比較例 3-1		5/1	0.30			220	B
比較例 3-2		1/4	0.05			211	B

【0051】表3に示した結果から明らかなように、本発明の有機溶剤／水の混合液中での有機酸処理を、有機溶媒／水の混合液で洗浄したPPSに対して行った場合（実施例3-1、3-2、3-3、3-4）には、高Tmcかつ低腐食性のPPSが得られるのに対して、有機溶剤／水の混合比が有機溶剤過多の場合（比較例3-1）、及び有機酸濃度が低すぎる場合（比較例3-2）には、低TmcのPPSしか得られないことが分かる。

【0052】〔実施例4、比較例4〕

PPSウエットケーキ（PW-6）

500mlのガラスビーカーに、参考例1の方法で得られたPPSウエットケーキ（PW-3）80gを仕込み、脱イオン水を160g加えて、PPS／液＝1／5（重量比）となるようにし、次いで、23℃で30分間攪拌洗浄した。攪拌洗浄後、PPS含有量50重量%のPPSウエットケーキ（PW-6）を濾別回収した。このPPSウエットケーキ（PW-6）中のNaCl含有量は、重合反応で生成するNaCl全量の18重量%以下であった。

【0053】有機酸処理

500mlのガラスビーカーに、前記PPSウエットケーキ（PW-6）80gを仕込み、水とアセトンと酢酸*

*の各添加量を調整して、アセトン／水（重量比）、PPS／液（重量比）、及び有機酸濃度を表4（実施例4-1～4-3）に示す各割合となるようにした。これらの条件下で、それぞれ、23℃で30分間攪拌して、有機酸処理を行った。処理後、PPSウエットケーキを濾別回収し、さらに、脱イオン水を用いて、PPS／液＝1／5（重量比）、かつ、23℃で30分間の条件下で、攪拌・洗浄・濾別の操作を3回行った後、回収したポリマーを乾燥した。得られたポリマーの特性を表4に示す。

10

【0054】比較のために、表4に示すように、アセトン／水＝1／20の場合（比較例4-1）、及び酢酸の代わりに塩酸を用いた場合（比較例4-2、4-3）について、表4に示す条件下で、それぞれ、23℃で30分間攪拌して、酸処理を行った。処理後、PPSウエットケーキを濾別回収し、さらに、脱イオン水を用いて、PPS／液＝1／5（重量比）、かつ、23℃で30分間の条件下で、攪拌・洗浄・濾別の操作を3回行った後、回収したポリマーを乾燥した。得られたポリマーの特性を表4に示す。

20

【0055】

【表4】

	前洗浄 添加液/ 洗浄回数 (PPSウエ ットケ ーキNo.)	有機溶剤／水混合液 中での酸処理			後洗浄 添加液/ 洗浄回数	Tmc ℃	腐 食 度
		有機溶剤/水 重量比	酸 濃度 重量%	PPS/液 重量比			
実施例 4-1	アセトン/2回 脱イオン水/ 1回 (PW-6)	アセトン/水 1/4	酢酸 0.30	1/6	脱イオン水/ 3回	242	B
実施例 4-2		アセトン/水 1/8	酢酸 0.30			240	B
実施例 4-3		アセトン/水 1/10	酢酸 0.30			240	B
比較例 4-1		アセトン/水 1/20	酢酸 0.30			229	B
比較例 4-2		アセトン/水 1/4	塩酸 0.30			242	C
比較例 4-3		アセトン/水 1/6	塩酸 4.00			242	D

【0056】表4に示した結果から明らかなように、本発明の有機溶剤／水の混合液中での有機酸処理を、有機溶媒洗浄後水洗したPPSに対して行った場合（実施例4-1、4-2、4-3）には、高Tmcかつ低腐食性のPPSが得られるのに対して、有機溶剤／水の混合比が水過多の場合（比較例4-1）には、高TmcのPP

Sが得られず、また、無機酸である塩酸を用いた場合（比較例4-2、4-3）には、腐食性が高いPPSしか得られないことが分かる。

【0057】〔実施例5、比較例5〕

PPSウエットケーキ（PW-7）

500mlのガラスビーカーに、参考例1で得られたP

50

PPS ウエットケーキ (PW-1) 100 g を仕込み、140 g のメタノールを加えて、PPS/液=1/5 (重量比) となるようにし、次いで、23℃で30分間攪拌洗浄した。攪拌洗浄後、PPS含有量50重量%のPPS ウエットケーキを濾別回収した。

【0058】500 ml のガラスビーカーに、上記で得られた PPS ウエットケーキ 80 g を仕込み、メタノール 160 g を加えて、PPS/液=1/5 (重量比) となるようにし、次いで、23℃で30分間攪拌洗浄した。攪拌洗浄後、PPS含有量50重量%のPPS ウエットケーキ (PW-7) を濾別回収した。この PPS ウエットケーキ (PW-7) 中の NaCl 含有量は、重合反応で生成する NaCl 全量の 20 重量%以下であった。

【0059】PPS ウエットケーキ (PW-8)
メタノールに代えて NMP を用いたこと以外は、上記ウエットケーキ (PW-7) におけるのと同様の洗浄法により、PPS ウエットケーキ (PW-8) を調製した。この PPS ウエットケーキ (PW-8) 中の NaCl 含有量は、重合反応で生成する NaCl 全量の 20 重量%以下であった。

【0060】PPS ウエットケーキ (PW-9)
メタノールに代えてジエチルエーテルを用いたこと以外は、上記ウエットケーキ (PW-7) におけるのと同様の洗浄法により、PPS ウエットケーキ (PW-9) を調製した。この PPS ウエットケーキ (PW-9) 中の NaCl 含有量は、重合反応で生成する NaCl 全量の 20 重量%以下であった。

【0061】有機酸処理

(実施例 5-1~5-2) 500 ml のガラスビーカーに、参考例 1 の方法で得られた PPS ウエットケーキ (PW-3) 80 g を仕込み、水とアセトンと酢酸の各添加量を調整して、アセトン/水 (重量比)、PPS/液 (重量比)、及び有機酸濃度を表 5 (実施例 5-1~5-2) に示す各割合となるようにした。これらの条件下で、それぞれ、23℃で30分間攪拌して、有機酸処理を行った。処理後、PPS ウエットケーキを濾別回収し、さらに、脱イオン水を用いて、PPS/液=1/5 (重量比)、かつ、23℃で30分間の条件下で、攪拌・洗浄・濾別の操作を 3 回行った後、回収したポリマー

を乾燥した。

【0062】(実施例 5-3~5-4) 500 ml のガラスビーカーに、PPS ウエットケーキ (PW-7) 80 g を仕込み、水とメタノールと酢酸の各添加量を調整して、メタノール/水 (重量比)、PPS/液 (重量比)、及び有機酸濃度を表 5 (実施例 5-3~5-4) に示す各割合となるようにした。これらの条件下で、それぞれ、23℃で30分間攪拌して、有機酸処理を行った。処理後、PPS ウエットケーキを濾別回収し、さらに、脱イオン水を用いて、PPS/液=1/5 (重量比)、かつ、23℃で30分間の条件下で、攪拌・洗浄・濾別の操作を 3 回行った後、回収したポリマーを乾燥した。

【0063】(実施例 5-5~5-6) 500 ml のガラスビーカーに、PPS ウエットケーキ (PW-8) 80 g を仕込み、水と NMP と酢酸の各添加量を調整して、NMP/水 (重量比)、PPS/液 (重量比)、及び有機酸濃度を表 5 (実施例 5-5~5-6) に示す各割合となるようにした。これらの条件下で、それぞれ、23℃で30分間攪拌して、有機酸処理を行った。処理後、PPS ウエットケーキを濾別回収し、さらに、脱イオン水を用いて、PPS/液=1/5 (重量比)、かつ、23℃で30分間の条件下で、攪拌・洗浄・濾別の操作を 3 回行った後、回収したポリマーを乾燥した。

【0064】(実施例 5-7~5-8) 500 ml のガラスビーカーに、PPS ウエットケーキ (PW-9) 80 g を仕込み、水とジエチルエーテルと酢酸の各添加量を調整して、ジエチルエーテル/水 (重量比)、PPS/液 (重量比)、及び有機酸濃度を表 5 (実施例 5-7~5-8) に示す各割合となるようにした。これらの条件下で、それぞれ、23℃で30分間攪拌して、有機酸処理を行った。処理後、PPS ウエットケーキを濾別回収し、さらに、脱イオン水を用いて、PPS/液=1/5 (重量比)、かつ、23℃で30分間の条件下で、攪拌・洗浄・濾別の操作を 3 回行った後、回収したポリマーを乾燥した。上記各実施例で得られたポリマーの特性を第 5 表に示す。

【0065】

【表 5】

17		有機溶剤／水混合液中での酢酸処理			18		
	前洗浄 添加液/ 洗浄回数 (PPSウエット ケーキNo.)				後洗浄 添加液/ 洗浄回数	Tmc ℃	腐 食 度
		有機溶剤/水 重量比	酢酸濃度 重量%	PPS/液 重量比			
実施例 5-1	アセトン/2回 (PW-3)	アセトン/水 1/1	0.30	1/5	脱イオン水/ 3回	241	B
実施例 5-2		アセトン/水 1/4	0.30			242	B
実施例 5-3	メタノール/2回 (PW-7)	メタノール/水 1/1	0.30			240	B
実施例 5-4		メタノール/水 1/4	0.30			240	B
実施例 5-5	NMP/2回 (PW-8)	NMP/水 1/1	0.30			243	B
実施例 5-6		NMP/水 1/4	0.30			242	B
実施例 5-7	ジエチルエーテル/ 2回 (PW-9)	ジエチルエーテル/水 1/1	0.30			243	B
実施例 5-8		ジエチルエーテル/水 1/4	0.30			242	B

【0066】表5に示した結果から明らかなように、PPSを分解しない各種有機溶剤を用いた本発明の有機溶剤／水の混合液中での有機酸処理を、有機溶剤洗浄したPPSに対して行った場合（実施例5-1～5-8）に、高Tmcかつ低腐食性のPPSが得られる。

【0067】〔実施例6、比較例6〕500mlのガラスビーカーに、参考例1の方法で得られたPPSウエットケーキ（PW-3）80gを仕込み、水とアセトンと酢酸の各添加量を調整して、アセトン／水＝1／4（重量比）、PPS／液＝1／5（重量比）、及び有機酸濃度0.30重量%となるようにした。この条件下で、23℃で30分間攪拌して、有機酸処理を行った。

【0068】処理後、PPSウエットケーキを濾別回収

し、洗浄することなくポリマーを乾燥した場合を水洗回数0（比較例6-1）とした。濾別回収したPPSウエットケーキを、脱イオン水を用いて、PPS／液＝1／5（重量比）、かつ、23℃で30分間の条件下で、攪拌・洗浄・濾別の操作を1回行った後、ポリマーを乾燥した場合を水洗回数1回（比較例6-1）、2回行った後、ポリマーを乾燥した場合を水洗回数2回（実施例6-1）、3回行った後、ポリマーを乾燥した場合を水洗回数3回（実施例6-2）とした。得られたポリマーの特性を第6表に示す。

【0069】

【表6】

	前洗浄 添加液/ 洗浄回数 (PPSカセット No.)	有機溶剤／水混合液 中での酢酸処理			後洗浄 脱イソ水 洗浄回数	Tmc ℃	腐 食 度	洗浄液 中の酢 酸量 ppm
		アセトン/水 重量比	酢酸濃度 重量%	PPS/液 重量比				
比較例 6-1	アセトン/2回 (PW-3)	1/4	0.30	1/5	0回	213	C	2950
比較例 6-2		1/4	0.30		1回	220	C	570
実施例 6-1		1/4	0.30		2回	241	B	90
実施例 6-2		1/4	0.30		3回	242	B	≤ 50

(脚注) 洗浄液中の酢酸の含有量は、ガスクロマトグラフィーによって測定した値である。なお、水洗回数 0 の場合は、有機酸処理後、濾別した濾液中の酢酸定量値である。

【0070】表 6 に示した結果から明らかなように、有機溶媒洗浄した PPS に対して有機溶剤／水の混合液中での有機酸処理を行った後、十分に洗浄した場合（実施例 6-1、6-2）には、高 Tmc かつ低腐食性の PPS が得られるのに対して、有機酸処理後の洗浄を行わない場合（比較例 6-1）、あるいは洗浄が不十分な場合

（比較例 6-2）には、低 Tmc で腐食性の PPS しか得ることができないことが分かる。

【0071】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、結晶化速度が速く成形加工性が良好で、かつ、成形時及び成形後の金属腐食性が抑制された PAS 樹脂が提供される。本発明の製造方法は、比較的低コストで、しかも、PAS 樹脂の劣化を招くような過酷な処理条件を採用していないため、PAS 樹脂が本来有する優れた強度特性や耐熱性などを損なうことがない。